

УДК 547.12

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОДНОЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА В РЕАКЦИЯХ СТАБИЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛОВ С КИСЛОРОДОМ

© 2020 г. О. Б. Томилин\*, О. В. Бояркина, Б. С. Танасейчук

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва»,  
430005, Россия, Республика Мордовия, г. Саранск, ул. Большевикская 68

\*e-mail: tomlinob@mail.ru

Поступила в редакцию 02 октября 2020 г.

После доработки 10 октября 2020 г.

Принята к публикации 12 октября 2020 г.

Механизмы окисления молекулярным кислородом стабильных органических радикалов обусловлены фундаментальным физическим взаимодействием – кулоновским взаимодействием. При определенном структурном соответствии между молекулой кислорода и атакуемым атомом радикала в реакционной системе осуществляется одноэлектронный перенос посредством квантового явления – туннельного эффекта. Электронная структура неустойчивого трирадикального состояния, образующегося в реакционной системе в результате одноэлектронного переноса, перестраивается в более энергетически выгодную монаорадикальную структуру.

**Ключевые слова:** стабильные органические радикалы, окисление, одноэлектронный перенос, кулоновское взаимодействие, координата реакции.

**DOI:** 10.31857/S0514749220120010

### ВВЕДЕНИЕ

Образование веществ в химических реакциях обусловлено реализацией одного из фундаментальных физических взаимодействий – электромагнитного взаимодействия, то есть кулоновского взаимодействия зарядов на атомах реагирующих молекул. Такой подход активно используется в теории реакционной способности, используя теоретические оценки распределения эффективных зарядов на атомах реагирующих молекул, найденные для изолированных состояний. Разноименность эффективных зарядов и их абсолютные величины – необходимые условия для образования новой ковалентной связи. Неудовлетворительное соответствие теоретических предсказаний и экспериментальных данных восполнялось новыми подходами, например, теорией граничных орбиталей,

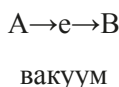
использующей величины парциальной электронной плотности на атомах реагирующих молекул, оцениваемой на основе верхней занятой и нижней вакантной молекулярных орбиталей. Отметим, что в этом случае фундаментальное физическое взаимодействие заменяется иными представлениями образования новой химической связи, и существует ряд экспериментальных данных, показывающих частный характер возможностей постулируемых новых подходов.

Альтернативный подход в теории реакционной способности, избегающий прямого обращения к фундаментальному физическому взаимодействию, основывается на нахождении поверхности потенциальной энергии реагирующей системы, построенной как функции от координат реакции и отражающей всю совокупность возможных фи-

зических взаимодействий. Такой универсальный подход обеспечивает достаточно удовлетворительное описание экспериментальных данных, однако оставляет вне описания качественную картину механизма взаимодействия реагирующих молекул.

Возвращаясь к использованию фундаментального физического взаимодействия в описании реакционной способности молекул, отметим, что проблемы использования кулоновского взаимодействия обусловлены трудностями описания динамики изменения распределения эффективных зарядов на атомах реагирующих молекулярных систем при их сближении. Это изменение, вызываемое действием потенциальных полей реагентов, в зависимости от собственного электронного строения реагирующих молекул может быть достаточно незначительным. В этом случае интерпретация экспериментальных данных успешна, исходя из характеристик электронного строения молекул в исходном изолированном состоянии.

Но на изменение распределения эффективных зарядов на атомах реагирующих молекул может оказывать существенное влияние возможное в рамках фундаментального физического взаимодействия явление – перенос электрона от одной реагирующей молекулы А к другой В.



Явление переноса электронов от одного вещества в вакуум – полевая эмиссия электронов не только изучена экспериментально на примере различных катодных материалов, но и стала основой многочисленных приборов электровакуумной техники. Теоретическое описание этого явления представлено в теориях туннелирования электронов Хунда [1], Фаулера и Нордхейма [2].

Разнообразие концепций электронного туннелирования в различных системах обусловлено различными подходами к моделированию потенциального барьера на границе раздела при нахождении характеристик туннельного эффекта, использующих такие приближения, как принцип Франка–Кондона, нестационарная теория возмущения, теория переходных состояний, теория Дебая–Хюккеля и др. [3, 4].

Для молекулярных систем процесс одноэлектронного переноса изучался, в основном, между комплексообразователями координационных соединений, например, в реакции между комплексами трисэтилендиамина ионов  $Co^{2+}$  и  $Co^{3+}$  [5]. Как показали исследования, процесс переноса электронов происходит с участием лигандов внутренней и внешней сфер и молекул растворителя, выполняющих функцию «мостика» для перехода электронов. Естественно, что на скорость переноса электронов в таких системах во многом будут влиять ориентация электронных облаков неподеленных пар лигандов внутренней сферы при образовании координационных связей, динамические свойства среды, химическая и симметричная идентичность орбиталей донора и акцептора, участвующих в переносе электрона. В связи с этим известны такие молекулярные модели переноса электронов, как модель упругих искажений Рэндлса [6], учитывающая искажения радиусов внутренних сольватных оболочек ионов переходных металлов, модели Флэтчера [7], Маркуса [8] и Зусмана [9].

Согласно теории Маркуса и его последователей, электронный перенос между донором и акцептором происходит при пересечении потенциальных поверхностей начального и конечного состояний, которые отражают гармоническое молекулярное движение с равновесным смещением ядерных координат и линейным откликом окружающей среды в виде энергии реорганизации.

Отметим, что представленные модели одноэлектронного переноса в химических соединениях относятся к системам, изменение электронного состояния которых происходит благодаря учету колебательных состояний атомов и ионов, образующих систему.

Реакции одноэлектронного переноса достаточно многочисленны в органической химии: образование анион-радикалов при взаимодействии конденсированных углеводородов с расплавами щелочных металлов, образование катион-радикалов при действии окислителей на замещенные фенолы, при взаимодействии ароматических аминов с сильными акцепторами, и др. [10–12]. Несмотря на это, к настоящему времени неизвестны даже полуколичественные модели описания переноса электронов, особенно в радикальных реакциях.

Описание процесса одноэлектронного переноса в терминах туннельного эффекта затрудняется проблемой построения обоснованного потенциального барьера, учитывающего электронное строение реагирующих молекул. Кроме того, трудностью является определение аргументов направления одноэлектронного переноса.

В связи с вышеизложенным в настоящей работе рассмотрены реакции окисления стабильных органических радикалов молекулярным кислородом.

### ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Рассмотрим взаимодействие стабильных органических радикалов R·1–5 (схема 1) с молекулой кислорода.

В работах [13, 14] изучены механизмы окисления кислородом трифенилметильного **1** и 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксильного **3** радикалов, конечными продуктами которых являются трифенилметилпероксид и 1,3,5-три-*трет*-бутилциклогексадиенонпероксид. Продукты окисления и их свойства свидетельствуют об их образовании из соответствующих оксидных радикалов.

Согласно [15] в результате реакции 2,4,6-трифенилпиранильного радикала **4** с кислородом была получена смесь продуктов, основными из которых были 1,3,5-трифенил-2-пентен-1,5-дион, 2,4-дифе-

нил-5-фенокси-метилфуран и 2,5-дифенил-3-феноксиметилфуран, и  $\approx 30\%$  от смеси продуктов реакции оказались неидентифицированными. В работе [16] с помощью методов квантовой химии показано, что образование указанных продуктов из радикала **4** в результате различных перегруппировок возможно из пероксидного радикала ROO·.

Радикалы 2,4,6-трифенилфеноксил **2** и *N*-метил-9-цианакиридинил **5** устойчивы к действию молекулярного кислорода [17].

Взаимодействие радикалов 1–5 с молекулой кислорода будем рассматривать как трансформацию единой реакционной системы, представленной на схеме 2.

В качестве координаты реакции в рассматриваемых реакционных системах выбрана величина  $R_{CO\cdot}$ . Величина  $R_{CO}$  изменялась в интервале  $1.40 \text{ \AA} \leq R_{CO} \leq 4.0 \text{ \AA}$  с шагом  $0.072 \text{ \AA}$ . В каждой точке фиксированного значения координаты реакции проводилась оптимизация геометрии реакционной системы и определялись полная энергия системы  $E_{tot}$ , эффективные заряды  $q_i$  и величины спиновой плотности  $p_i$  на атомах, вычисленные по Малликену. Расчеты электронной структуры систем проводились методом функционала плотности с использованием гибридного функциона-

Схема 1.

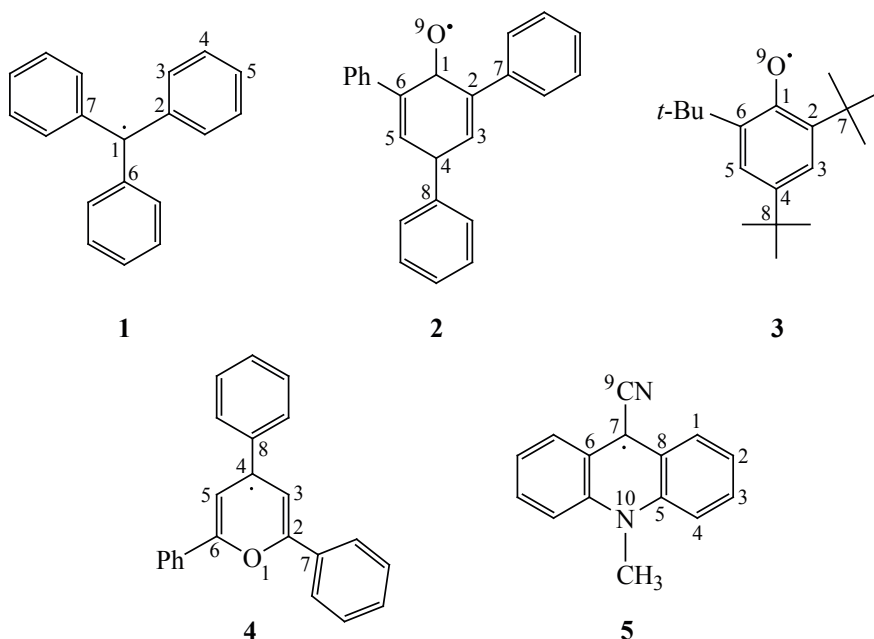
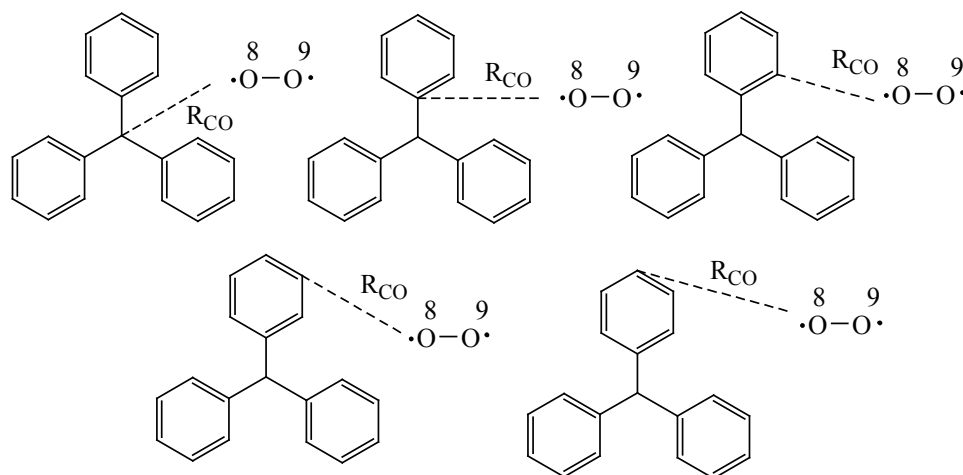


Схема 2.



ла для открытых систем UB3LYP [18] и базиса 6-31G [19] в пакете прикладных программ Orca [20].

В реакциях молекулярный кислород имеет триплетное состояние (бирадикал). В связи с этим в рассматриваемых реакционных системах имеются 3 неспаренных электрона, потому полагалась мультиплетность  $M = 4$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При сближении радикала и молекулы кислорода по координате реакции происходит возмущение системы эффективных зарядов на атомах обоих реагентов. Это возмущение может не только изменять величины  $q_i$ , но в определенных случаях даже менять знаки эффективных зарядов.

Рассмотрим присоединение молекулы кислорода по атомам  $C^1-C^5$  радикала **1**. Будем полагать, что на закономерности окисления оказывают влияние взаимодействие молекулы  $O_2$  не только с атакуемым атомом углерода, но и с атомами, ковалентносвязанными с ним.

Как видно из рис. 1а, при атаке по атому  $C^2$  в интервале  $2.20 \text{ \AA} \leq R_{CO} \leq 2.70 \text{ \AA}$  величины эффективных зарядов  $q_i$  на атомах  $C^1$  и  $C^3$  имеют отрицательные значения, на атоме  $C^2$  – положительное значение. Однако, при  $R_{CO} < 2.20 \text{ \AA}$  знак  $q_i$  на атакуемом атоме  $C^2$  меняется на отрицательный. Благодаря высокой электроотрицательности атомы кислорода  $O^8$  и  $O^9$  при сближении с радикалом приобретают отрицательные значения  $q$ . Исходя

из полученных данных, можно полагать, что атака молекулы  $O_2$  по атому  $C^2$  невозможна из-за возникающего суммарного кулоновского отталкивания.

Из данных рис. 1 следует, что суммарное кулоновское отталкивание достигается и при атаке молекулы  $O_2$  по атомам  $C^3-C^5$  радикала **1** (рис. 1b–1d). Однако, представленное обсуждение суммарного кулоновского взаимодействия атомов радикала **1** и молекулы кислорода носит качественный характер. Более полный учет возможных кулоновских взаимодействий осуществляется в величине полной энергии  $E_{tot}(R_{CO})$  реагирующей системы. Величины  $E_{tot}(R_{CO})$  при атаке молекулы  $O_2$  по атомам  $C^3-C^5$  радикала **1** монотонно увеличиваются с уменьшением  $R_{CO}$ .

Иная ситуация возникает при атаке молекулы  $O_2$  по атому  $C^1$ . Если величина  $q_i$  для атома  $C^1$  на всем интервале изменения  $R_{CO}$  имеет отрицательное значение, то значения  $q_{na}$  на атомах  $C^2$ ,  $C^6$  и  $C^7$  имеют положительные значения, которые увеличиваются с уменьшением  $R_{CO}$ . Можно полагать, что устойчивое кулоновское притяжение атомов кислорода на расстояние, необходимое для переноса электрона, обеспечивают ковалентносвязанные с атомом  $C^1$  атомы  $C^2$ ,  $C^6$  и  $C^7$ . Действительно, как видно из рис. 2а, функция  $E_{tot}(R_{C^1O})$  в интервале  $1.617 \text{ \AA} \leq R_{CO} \leq 1.905 \text{ \AA}$  достигает своего максимума с величиной энергии активации, равной  $0.071 \text{ а.е.}$  ( $1.92 \text{ эВ}$ ).

Для нахождения причин такого поведения полной энергии реакционной системы рассмотрим

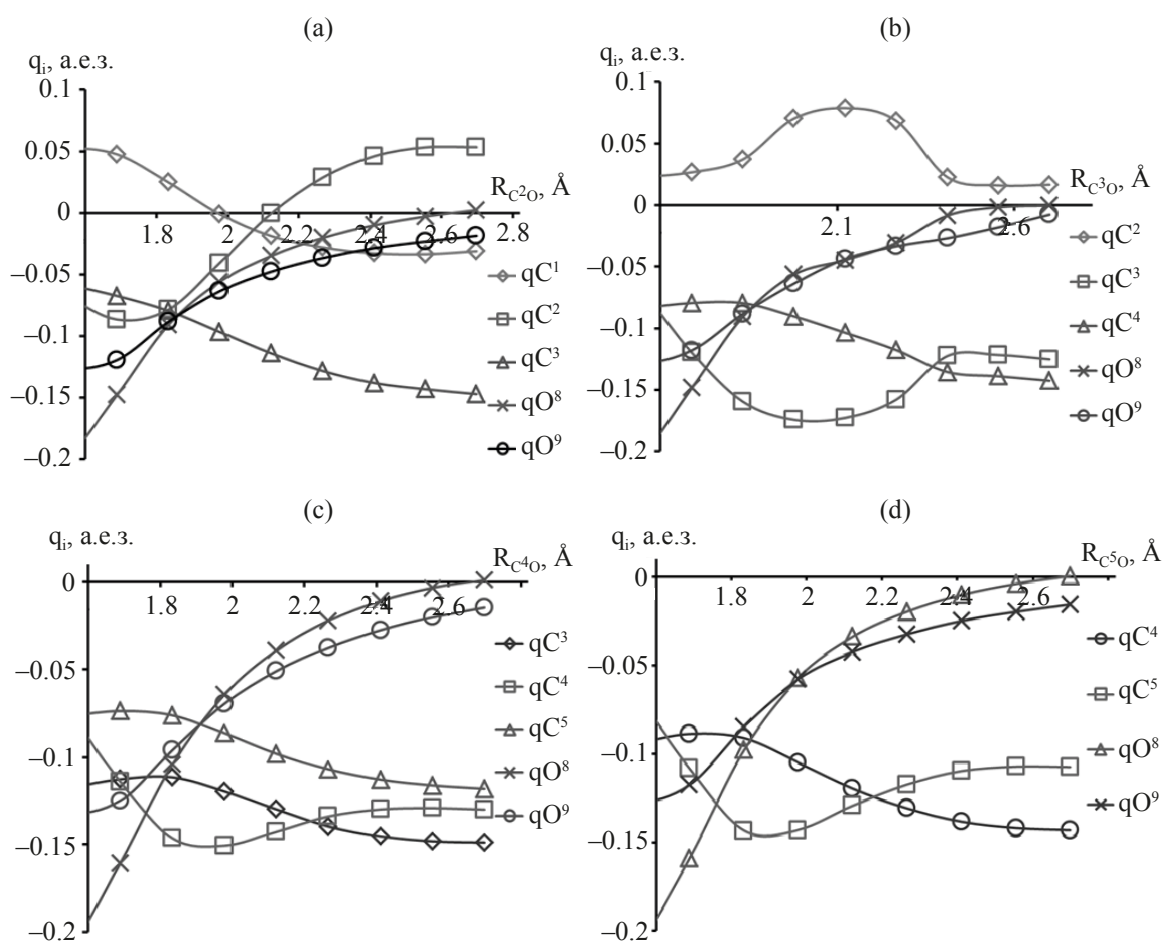


Рис. 1. Графические зависимости эффективных зарядов  $q_i$  на атомах радикала **1** и молекулы кислорода от величины: (а) –  $R_{C^2O}$  (Å); (б) –  $R_{C^3O}$  (Å); (с) –  $R_{C^4O}$  (Å); (д) –  $R_{C^5O}$  (Å).

изменение распределения спиновой плотности  $p_i$  неспаренного электрона на атомах при атаке молекулы кислорода по атому  $C^1$  (см. рис. 2b).

В начале сближения молекулы кислорода и радикала в положении  $C^1$  неспаренный электрон радикала делокализован на атоме  $C^1$  и на атомах углерода фенильных колец. При уменьшении расстояния  $R_{C^1O}$  происходит смещение неспаренных электронов к атому кислорода  $O^9$ . В этом же интервале происходит увеличение отрицательного эффективного заряда на атоме кислорода  $O^8$  за счет поляризации валентных электронов, обеспечивая тем самым увеличение кулоновского притяжения, а при  $R_{C^1O} = 1.617$  Å происходит появление спиновой плотности, равной 3, на атомах молекулы кислорода. Как видно из представленных данных, в интервале  $1.617 \text{ Å} \leq R_{CO} \leq 1.833 \text{ Å}$  происходит существенное изменение распределения величин

$p_i$ , которое можно в целом характеризовать, как перенос электрона с молекулы радикала **1** на молекулу  $O_2$ .

Образующийся трирадикал на двухатомном фрагменте O–O рассматриваемой системы является нестабильным. Его релаксация сопровождается следующими процессами. Во-первых, как видно из рис. 3, происходит существенное увеличение длины связи O–O, что может говорить о ее гетеролитическом разрыве с образованием атомарного кислорода (резкое уменьшение порядка связи  $N(O^8-O^9)$ ), и происходит появление значительной величины порядка связи  $N(C^1-O^8)$ , которое свидетельствует об образовании связи  $C^1-O^8$ .

Во-вторых, одноэлектронный перенос вызывает перестройку электронной структуры кислородного фрагмента с образованием монорадикаль-

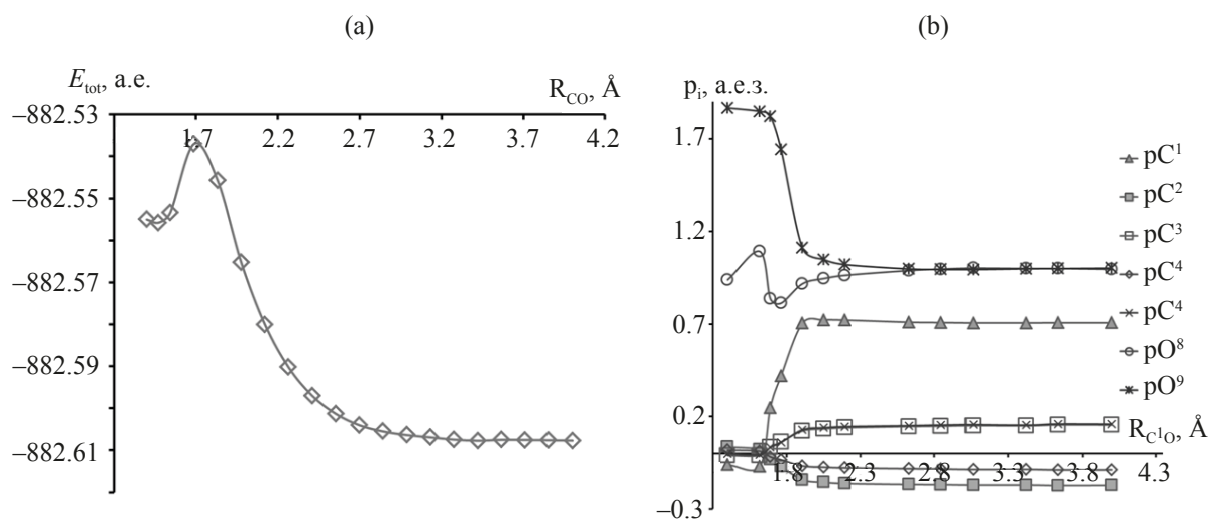


Рис. 2. Зависимости величин полной энергии реагирующей системы  $E_{tot}$  (a) и спиновой плотности  $p_i$  (b) атомов радикала **1** и молекулы кислорода от величины  $R_{C^1O}$ .

ной реакционной системы с мультиплетностью  $M = 2$  в реакционной системе при  $R_{CO} = 1.617$  Å. Подобная перестройка энергетически выгодна, так как при  $R_{CO} = 1.617$  Å и  $M = 4$  полная энергия системы R–O–O равна  $E_{tot} = -882.5492$  а.е., при  $M = 2 - E_{tot} = -882.6219$  а.е.

В-третьих, существующая величина спиновой плотности на атомах исходного радикала характеризует не более как потенциальную возможность участия атома в процессе переноса электрона. Это соответствует экспериментальным данным, что реакционная способность и спиновая плотность на атомах в ряде реакций не коррелирует друг с другом. Так, например, скорость реакции ДФПГ и его аналогов [21], замещенных вердазилов [22] с СН-кислотами не зависит от величины спиновой плотности на атоме азота.

Резюмируя вышеизложенное, можно представить происходящие процессы схемой 3.

В итоге атака молекулы  $O_2$  атома  $C^1$  радикала **1** приводит к образованию оксидного радикала, который при дальнейшей димеризации образует трифенилметильный пероксид, что подтверждается экспериментальными данными [13].

Предварительные расчеты показывают, что в радикалах **2** и **3** предпочтительными для атаки молекулой кислорода являются положения  $C^2$  и  $C^4$  феноксильного ядра, имеющие величины  $p_i$ , соответственно, 0.277, 0.285 и 0.337, 0.393 а.е. Анализ изменения эффективных зарядов  $q_i$  на атомах  $C^2$  и  $C^4$  радикала **2** при атаке по ним молекулы  $O_2$  показывает, что при  $R_{CO} \leq 2.20$  Å величины  $q_i$  принимают отрицательные значения. Таким образом, окис-

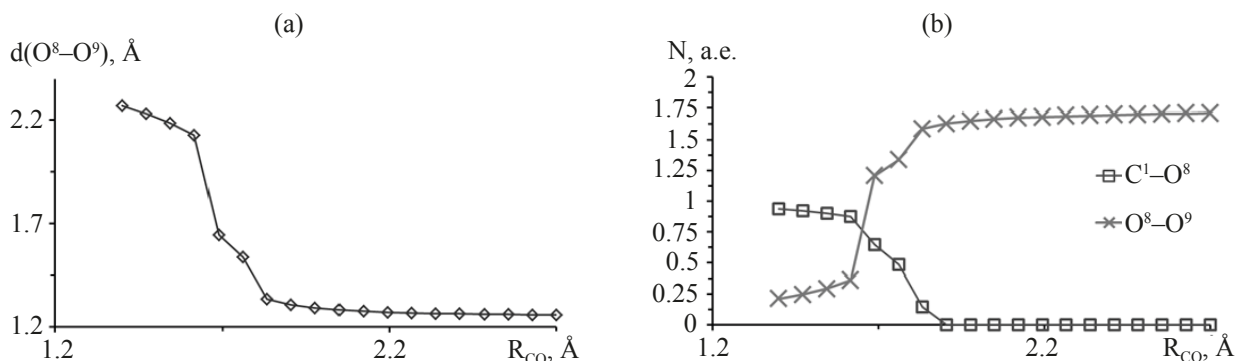
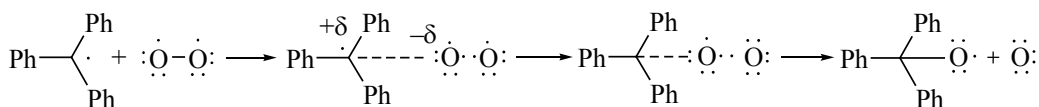


Рис. 3. Графические зависимости: (a) – длины связи  $d(O^8-O^9)$ ; (b) – значения порядка связей  $N(O^8-O^9)$  и  $N(C^1-O^8)$  от величины  $R_{C^1O}$  для радикала **1**.

Схема 3.



ление радикала **2** не происходит, что соответствует экспериментальным данным [17].

В радикале **3** при атаке молекулой кислорода положений  $C^2$  и  $C^4$  феноксильного эффективные заряды на этих атомах в интервале  $1.617 \text{ \AA} \leq R_{CO} \leq 1.833 \text{ \AA}$  имеют положительные значения, что предполагает возможное суммарное кулоновское притяжение реагирующих молекул. Однако, как видно из рис. 4а, величина  $E_{\text{tot}}(R_{C^2O})$  монотонно увеличивается с уменьшением  $R_{CO}$ , тогда как величина  $E_{\text{tot}}(R_{C^4O})$  в рассматриваемой области достигает своего максимума с величиной энергии активации, равной 0.09 а.е. (2.46 эВ).

Анализ зависимости спиновой плотности  $p_i$  от  $R_{C^4O}$  (см. рис. 4б) показывает, что происходящие изменения величины  $p_i$  в интервале  $1.617 \text{ \AA} \leq R_{C^4O} \leq 1.833 \text{ \AA}$  можно интерпретировать, как перенос электрона от радикала **3** к молекуле кислорода. Этот вывод подтверждают зависимости длины связи  $d(O^{10}-O^{11})$  и порядка связи  $N(O^{10}-O^{11})$  и  $N(C^4-O^{10})$  от величины  $R_{CO}$ , имеющие вид аналогичный сходным зависимостям для радикала **1** (рис. 3). Суммируя вышеизложенное, окисление радикала **3** можно представить схемой

**4**, которая подтверждается экспериментальными данными [14].

Атомы  $C^2$  и  $C^4$  радикала **4** имеют наибольшее значение спиновой плотности (0.273 и 0.458 а.е.) и положительные значения эффективных зарядов (0.241 и 0.023 а.е.з.). При  $R_{C^4O} < 2.2 \text{ \AA}$  эффективный заряд на атоме  $C^4$  приобретает отрицательный знак, и, таким образом, взаимодействие молекулы кислорода по положению  $C^4$  радикала **4** не происходит.

Атом  $C^2$  на всем интервале изменения значения  $R_{C^2O}$  имеет положительное значение эффективного заряда, что способствует кулоновскому взаимодействию с атомами кислорода. Исследование изменения спиновой плотности на атомах реакционной системы показывает (рис. 5а), что в интервале  $1.544 \text{ \AA} \leq R_{C^2O} \leq 2.122 \text{ \AA}$  осуществляется перенос электрона от молекулы кислорода на атомы углерода пиранильного кольца.

Релаксация образующегося трирадикала происходит за счет образования связи между атомом  $C^2$  пиранильного кольца и пероксидным фрагментом с образованием радикала  $ROO^*$ , как это показано на схеме 5.

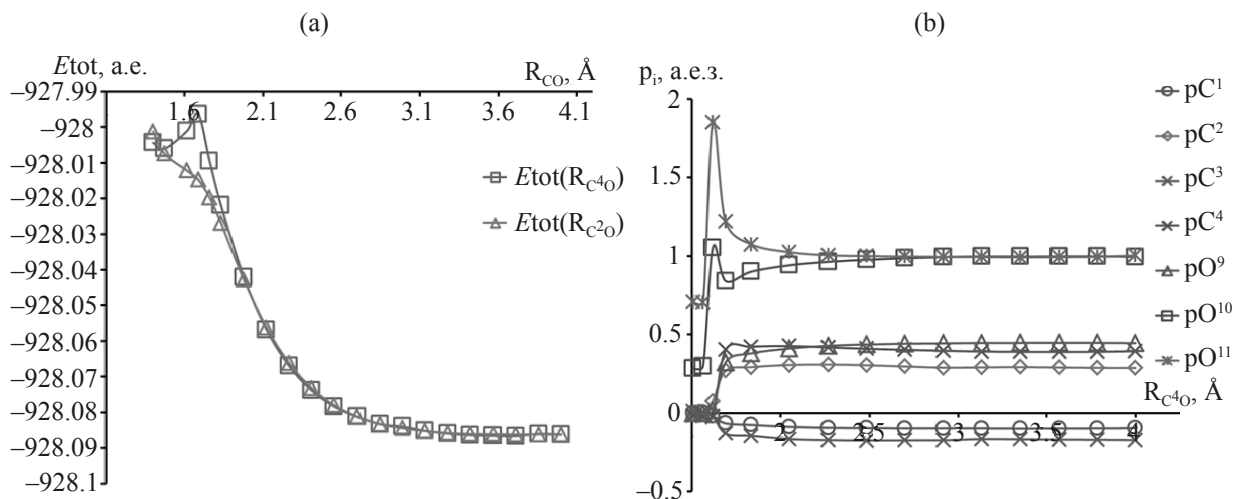
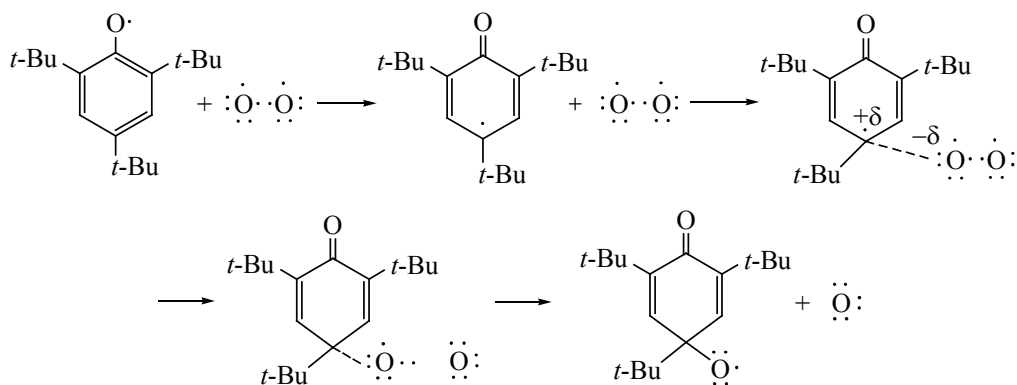


Рис. 4. Зависимости величин: (а) полной энергии  $E_{\text{tot}}(R_{C^2O})$  и  $E_{\text{tot}}(R_{C^4O})$ ; (б) спиновой плотности  $p_i(R_{C^4O})$  на атомах радикала **3**.

Схема 4.



Описанный процесс сопровождается изменением мультиплетности реагирующей системы. Как видно из рис. 5b, зависимость  $E_{\text{tot}}(R_{C^2O})$  в интервале  $1.544 \text{ \AA} \leq R_{C^2O} \leq 2.122 \text{ \AA}$  имеет «плечо». Если считать, что на левом крае «плеча» завершается описанный процесс релаксации трирадикала, то дальнейший расчет  $E_{\text{tot}}(R_{C^2O})$  при  $1.544 \text{ \AA} \leq R_{C^2O}$  необходимо проводить при мультиплетности  $M = 2$ , результаты которого показаны рис 5b. Полученные данные позволяют оценить энергию активации, которая равна 0.07 а.е. (1.92 эВ).

Представленная схема окисления пиранильного радикала **4** подтверждается зависимостями длины связи  $d(O^9-O^{10})$  и величины порядка связи  $N(O^9-O^{10})$  и  $N(C^2-O^9)$  от величины  $R_{C^2O}$ , которые представлены на рис. 6. Как показано в [16], образование пероксидного радикала по указанной выше схеме является необходимым для объясне-

ния конечных продуктов реакции, найденных экспериментально [15].

В радикале **5** наибольшее значение спиновой плотности имеют атомы  $C^7$  (0.517 а.е.),  $C^3$  (0.149 а.е.),  $C^1$  (0.139 а.е.) и  $C^5$  (0.103 а.е.). Величины эффективных зарядов на атомах  $C^1$ ,  $C^3$  и  $C^7$  в интервале  $1.40 \text{ \AA} \leq R_{CO} \leq 2.12 \text{ \AA}$  имеют отрицательные значения, поэтому кулоновское отталкивание препятствует взаимодействию молекулы кислорода с атомами  $C^1$  и  $C^3$  радикала **5**.

Эффективный заряд на атоме  $C^5$  радикала **5** имеет положительное значение на всем интервале изменения  $R_{CO}$ , что предполагает возможность кулоновского взаимодействия этого атома и молекулы кислорода. Однако, этому взаимодействию будет препятствовать значительный отрицательный эффективный заряд на соседнем атоме азота ( $-0.80$  а.е.з.). Расчеты показывают, что величина

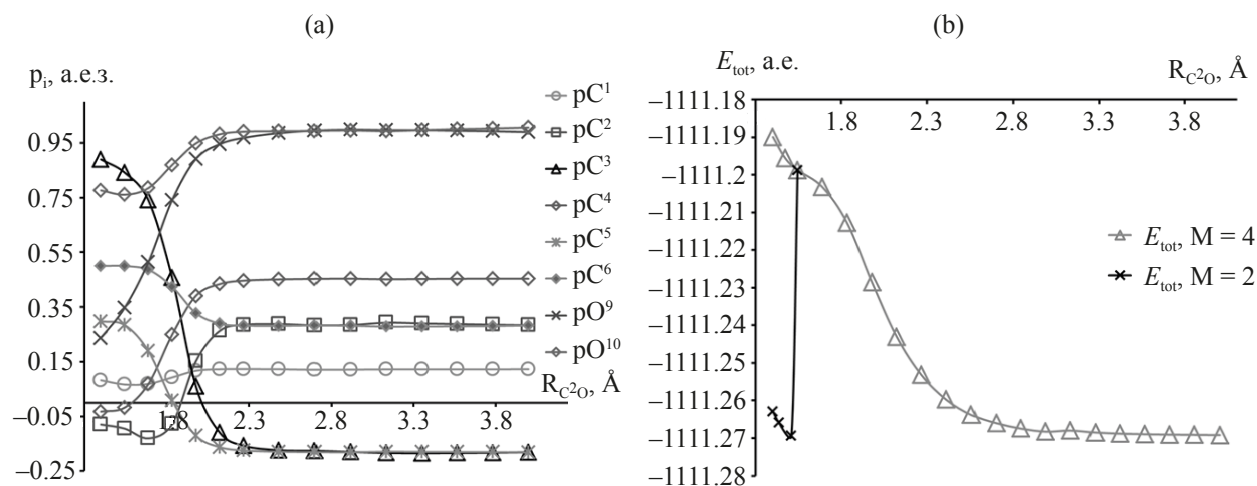


Рис. 5. Зависимости величин: (а) спиновой плотности  $p_i(R_{C^2O})$  на атомах; (б) полной энергии  $E_{\text{tot}}(R_{C^2O})$  для радикала **4**.



Схема 5.

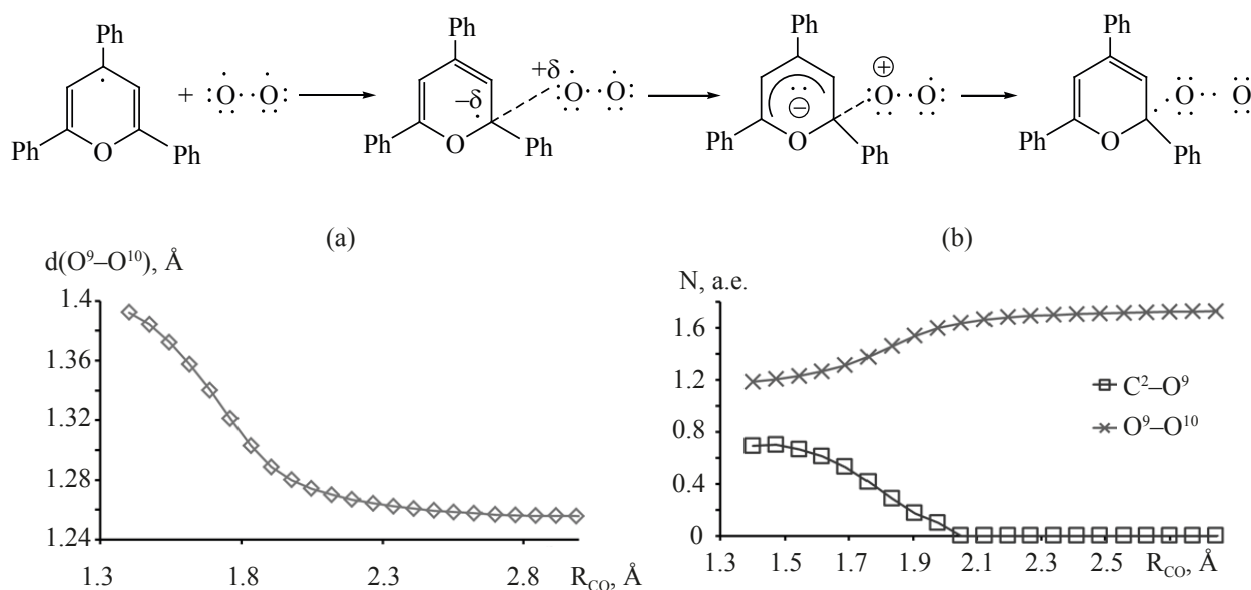


Рис. 6. Графические зависимости от величины  $R_{CO}$ : (a) – длины связи  $d(O^9-O^{10})$ ; (b) – величины порядка связей  $N(O^9-O^{10})$  и  $N(C^2-O^9)$  для радикала 4.

$E_{tot}(R_{C^5O})$  монотонно увеличивается с уменьшением величины  $R_{C^5O}$ . Таким образом, кулоновское отталкивание между молекулой кислорода и атомами радикала 5 препятствует его окислению, что соответствует имеющимся экспериментальным данным [17].

## ВЫВОДЫ

Резюмируя вышеизложенное, можно отметить, что все механизмы окисления молекулярным кислородом рассмотренных радикалов обусловлены фундаментальным физическим взаимодействием – кулоновским взаимодействием. При определенном структурном соответствии между молекулой кислорода и атакуемым атомом радикала в реакционной системе реализуется одноэлектронный перенос, как квантовое явление – туннельный эффект. Для одноэлектронного переноса на атомы радикала величина  $R_{CO}$  составляет  $\sim 2$  Å, для переноса электрона на атомы молекулы  $O_2 \sim 1.6$  Å.

Электронная структура неустойчивого трирадикального состояния, образующегося в реакционной системе в результате одноэлектронного переноса, перестраивается в более энергетически выгодную монарадикальную структуру.

Установленное соответствие полученных теоретических результатов экспериментальным дан-

ным открывает перспективу использования предложенного подхода к описанию реакций одноэлектронного переноса, занимающих важное место в органической химии.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hund F. *Z. Physik.* **1927**, *40*, 742–764. doi 10.1007/BF01400234
- Fowler R.H., Nordheim L. *Proc. R. Soc. Lond, Ser. A.* **1928**, *119*, 173–181. doi 10.1098/rspa.1928.0091
- Fletcher S.J. *Solid State Electrochem.* **2010**, *14*, 705–739. doi 10.1007/s10008-009-0994-z
- Likhtenshtein G.I. *Solar Energy Conversion: Chemical Aspects.* New York: J. Wiley and Sons Inc., **2012**, *1*.
- Lewis W.B., Coryell C.D., Irvine J.W. *J. Chem. Soc.* **1949**, *2*, S386–S392. doi 10.1039/JR949000S386
- Randles J.E.B. *Trans. Faraday Soc.* **1952**, *48*, 828–832. doi 10.1039/TF9524800828
- Fletcher S. *Solid State Electrochem.* **2007**, *11*, 965–969. doi 10.1007/s10008-007-0313-5
- Marcus R.A. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *438*, 251–259. doi 10.1016/S0022-0728(97)00091-0
- Zusman L.D. *Chem. Phys.* **1980**, *49*, 295–304. doi 10.1016/0301-0104(80)85267-0

10. Билевич К.А., Охлобыстин О.Ю. *Усп. хим.* **1968**, *37*, 2162–2191. [Bilevich K.A., Okhlobystin O.Yu. *Russ. Chem. Rev.* **1968**, *37*, 954–968.] doi 10.1070/RC1968v037n12ABEH001716
11. Нонхибел Д., Уолтон Дж. *Химия свободных радикалов*. М.: Мир, **1977**.
12. Ashby E.C. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 414–421. doi10.1021/ar00155a005
13. Походенко В.Д., Ганюк Л.Н., Бродский А.И. *ДАН СССР*. **1963**, *149*, 321–323.
14. Походенко В.Д., Хижный В.А., Бидзиля В.А. *Усп. хим.* **1968**, *37*, 998–1024. [Pokhodenko V.D., Khizhnyi V.A., Bidzilya V.A. *Russ. Chem. Rev.* **1968**, *37*, 435–448.] doi 10.1070/RC1968v037n06ABEH001651
15. Танасейчук Б.С., Пряничникова М.К., Тихонова Л.Г. *ЖОрХ.* **1999**, *35*, 466–468. [Tanaseichuk B.S., Pryanichnikova M.K., Tikhonova L.G. *Russ. J. Org. Chem.* **1999**, *35*, 442–444.]
16. Томилин О.Б., Бояркина О.В., Танасейчук Б.С. *ЖОрХ.* **2018**, *54*, 716–722. [Tomilin O.B., Boyarkina O.V., Tanaseichuk B.S. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 719–725.] doi 10.1134/S1070428018050081
17. Розанцев Э.Г., Шолле В.Д. *Органическая химия свободных радикалов*. М.: Химия, **1979**.
18. Stephens P.J., Devlin F.J., Chablowski C.F., Frisch M.J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627. doi 10.1021/j100096a001
19. Hehre W.J., Ditchfield R., Pople J.A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261. doi 10.1063/1.1677527
20. Neese F. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78. doi 10.1002/wcms.81
21. Танасейчук Б.С., Томилин О.Б., Пряничникова М.К., Бояркина О.В., Бургасов А.А. *ЖОрХ.* **2017**, *53*, 672–677. [Tanaseichuk B.S., Tomilin O.B., Pryanichnikova M.K., Boyarkina O.V., Burtasov A.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 679–685.] doi 10.1134/S1070428017050062
22. Танасейчук Б.С., Томилин О.Б., Пряничникова М.К., Цебулаева Ю.В., Бояркина О.В. *ЖОрХ.* **2017**, *53*, 751–755. [Tanaseichuk B.S., Tomilin O.B., Pryanichnikova M.K., Tsebulaeva Y.V., Boyarkina O.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 764–768.] doi 10.1134/S1070428017050189

# Study of the One-Electron Transfer Process in Reactions of Stable Organic Radicals with Oxygen

O. B. Tomilin\*, O. V. Boyarkina, and B. S. Tanaseichuk

*Mordovian State University, 430005, Russia, Saransk, ul. Bolshevistskaya 68*

*\*e-mail: tomilinob@mail.ru*

Received October 2, 2020; revised October 10, 2020; accepted October 12, 2020

The mechanisms of stable organic radicals oxidation by molecular oxygen are due to a fundamental physical interaction – the Coulomb interaction. With a certain structural correspondence between the oxygen molecule and the attacked atom of the radical, one-electron transfer occurs in the reaction system by means of a quantum phenomenon - the tunneling effect. The electronic structure of an unstable triradical state formed in a reaction system as a result of one-electron transfer is rearranged into a more energetically favorable monoradical structure.

**Keywords:** stable organic radicals, oxidation, one-electron transfer, Coulomb interaction, reaction coordinate